

⑤1

Int. Cl.:

B 44 d, 1/14

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 75 c, 5/01

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2 226 655

Aktenzeichen: P 22 26 655.3-45

Anmeldetag: 31. Mai 1972

Offenlegungstag: 13. Dezember 1973

Ausstellungspriorität: —

③0

Unionspriorität

③2

Datum: —

③3

Land: —

③1

Aktenzeichen: —

⑤4

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsfilms

⑥1

Zusatz zu: —

⑥2

Ausscheidung aus: —

⑦1

Anmelder: Asahi Glass Co. Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Patentanw.,
8000 München

⑦2

Als Erfinder benannt: Furuuchi, Shigemasa; Nishihara, Akira; Okajima, Yasuharu;
Yokohama, Kanagawa; Kamimori, Tadatoshi, Tokio (Japan)

Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 2 226 655

ORIGINAL INSPECTED

⑩ 11.73 309 850/685

9/70

ASAHI GLASS CO., LTD.,
T o k y o , Japan

Verfahren zur Herstellung eines Beschichtungsfilms

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines harten Beschichtungsfilms durch Beschichten eines Substrats mit einer dünnen Schicht eines harten anorganischen Materials.

Im allgemeinen haben durchsichtige Kunststoffkörper eine geringe Kratz-, Ritz- oder Verschleißfestigkeit und eine geringe Beständigkeit gegen Chemikalien. Man hat daher versucht, diese transparenten Kunststoffgegenstände mit einer dünnen Schicht eines harten anorganischen Materials zu überziehen. Derartige dünne Schichten aus hartem anorganischem Material wurden gewöhnlich direkt durch Vakuumbeschichtung auf die Oberfläche des transparenten Kunststoffartikels aufgebracht. Der durch Vakuumbeschichtung, wie z. B. durch Vakuumaufdampfbeschichtung und Vakuumzerstäubungsbeschichtung auf den durchsichtigen Kunststoffartikel aufgebrachte dünne Film aus hartem anorganischem Material hat eine geringe Beständigkeit gegen Chemikalien und wird leicht durch korrosive Gase oder Lösungsmittel beschädigt.

Das Material selbst, aus welchem die dünne Schicht besteht, hat eine hohe Kratz- oder Verschleißfestigkeit. Wenn jedoch harte Partikel mit dieser Schicht kollidieren, so zeigt sich, daß diese dünne Schicht aus hartem anorganischem Material schwächer ist als eine herkömmliche kratz-

309850/0685

2226655

festen Schicht aus organischem Material.

Ein harter Filmüberzug aus SiO_{1+x} ($0 \leq x \leq 1$) mit einer Dicke von etwa 2μ , welcher auf einen Körper aus einem Methylmethacrylat-Polymeren durch eine Vakuumaufdampfbeschichtung aufgebracht wurde, wird aufgelöst und verschwindet, wenn man den Körper 4 h lang in eine 2%ige wässrige Lösung von Na_2CO_3 eintaucht. Wenn man den Körper während 1 h in Aceton eintaucht, so quillt das Substrat aus Methylmethacrylat-Polymerem. Wenn die Kratzfestigkeit oder Verschleißfestigkeit des Beschichtungsfilms gemessen wird, indem man 250 g Karborund-Partikel mit 46 Maschen/2,54 cm aus 70 cm Höhe auf einen Probekörper fallen läßt, so kann mit diesem Sandfalltest der Grad des Verschleißes oder Zerkratzens festgestellt werden. Es zeigt sich, daß die dünne Schicht aus hartem anorganischem SiO_{1+x} eine Steigerung von 8 - 9 % (Heize) bewirkt.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung eines harten Beschichtungsfilms, mit einer hohen Korrosionsfestigkeit, insbesondere gegen Alkali und organische Lösungsmittel und mit einer hohen Kratz- und Ritz-Festigkeit durch Beschichten eines Substrats mit einer dünnen Schicht eines harten anorganischen Materials zu schaffen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man nach der Beschichtung eine polymerisierbare Verbindung auf die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material aufbringt und sodann zum Abbinden und Verfestigen mit der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material bringt.

Es hat sich gezeigt, daß ein Grund für die geringe Korrosionsfestigkeit der harten anorganischen Schicht darin besteht, daß die SiO_{1+x} -Schicht durch Alkali korrodiert wird

309850/0685

und daß die organischen Lösungsmittel durch die Schicht dringen und das Kunststoffsubstrat korrodieren, da die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material eine poröse Oberfläche hat. Der Grund für die relativ geringe Ritz- und Kratzfestigkeit besteht darin, daß die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material brüchig ist, obwohl ihre Oberfläche eine recht große Härte aufweist. Das erfindungsgemäße Lösungsprinzip beruht darauf, anstelle des porösen dünnen Films aus hartem anorganischem Material einen komplexen organisch-anorganischen Film aufzubringen. Vorzugsweise geschieht dies durch Vakuumbeschichtung eines Substrats, insbesondere eines Kunststoffsubstrats, mit dem anorganischen Material, worauf man eine polymerisierbare Verbindung, wie z. B. ein Monomeres oder Olegomeres, insbesondere eine Silanverbindung, in die erhaltene Schicht eindringen läßt und sodann zur Verfestigung und zum Abbinden mit der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material bringt.

Als Substrat für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich verschiedene Filme, Platten und andere Gegenstände, insbesondere durchsichtige Kunststoffsubstrate. Die erfindungsgemäß verwendeten durchsichtigen Platten umfassen z. B. Kunststoffplatten, wie Platten aus Methylmethacrylat-Polymeren, Acryl-Polymeren, Polystyrol, Polyvinylchlorid, Polyester und Polycarbonat, sowie Glasplatten.

Die zur Erhöhung der Kratzfestigkeit auf das Substrat aufgebrachte dünne Schicht aus anorganischem hartem Material ist vorzugsweise transparent. Insbesondere kann sie aus SiO_{1+x} ($0 \leq x \leq 1$) bestehen, sowie aus SnO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , TiO_2 , MgF_2 , Nb_2O_5 , WO_3 und Ta_2O_5 . Diese Materialien sind gewöhnlich zum Oberflächenschutz des Substrats ausgezeichnet geeignet, da die Oberfläche der Schicht nicht leicht zerkratzt werden kann und nicht durch Luft und Feuchtigkeit beeinträchtigt wird.

2226655

Insbesondere Schichten aus SiO_{1+x} haben eine ausgezeichnete Ritz- und Kratzfestigkeit sowie eine ausgezeichnete Beständigkeit. Schichten aus diesem Material können leicht gleichförmig aufgebracht werden. Die dünnen Schichten aus hartem anorganischem Material können gewöhnlich leicht eingestellt werden und durch Vakuumbeschichtungsverfahren oder dergleichen direkt auf die Oberfläche des Substrats aufgebracht werden. Wenn die Schicht durch Vakuumaufdampfbeschichtung aufgebracht wird, so bildet sich bei diesen Beschichtungsverfahren leicht eine poröse Schicht aus. Hierbei wirkt sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders günstig aus.

Die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material kann nicht nur durch Vakuumaufdampfbeschichtung sondern auch durch Vakuumzerstäubungsbeschichtung, durch chemische Beschichtung in der Gasphase und durch chemische Beschichtung in Lösung aufgebracht werden. Auch die durch diese, von der Vakuumaufdampfbeschichtung abweichenden Verfahren aufgetragenen porösen Schichten können dem erfindungsgemäßen Verfahren unterworfen werden. Erfindungsgemäß wird die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material, welche auf das Substrat aufgebracht ist, nachbehandelt. Eine geeignete polymerisierbare Verbindung, wie z. B. ein Monomeres oder ein Olegomeres wird auf die poröse Oberfläche der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material aufgebracht und verfestigt oder zum Abbinden gebracht. Unter dem Ausdruck "polymerisierbare Verbindung" soll ein Monomeres oder ein Olegomeres verstanden werden, einschließlich Verbindungen, welche hydrolysiert und unter der katalytischen Wirkung von Licht und Wärme auf die dünne Schicht aus anorganischem Material kondensationspolymerisiert werden und einschließlich Monomeres oder Olegomeres, welche nach der Hydrolyse derselben mit der harten anorganischen Schicht reagieren können, oder welche mit dem anorganischen Olegomeren polymerisieren und reagieren können und ein-

309850/0685

schließlich Verbindungen, welche ein festes Polymeres bilden können.

Typische Monomere, welche sich zum Imprägnieren der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material eignen, sind Dialkylphthalat, Dialkylglycol-carbonat, γ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, Äthenglycol-dimethacrylat, γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan, Äthylenglycoldimethacrylat und n-Triäthoxysilyl-propyl-äthylendiamin.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die polymerisierbare Verbindung in die Hohlräume und Vertiefungen der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material eindringen und mit dem anorganischen Material reagieren, wobei die Härte dieser Schicht erhöht wird. Es ist bevorzugt, daß das feste Reaktionsprodukt der polymerisierbaren Verbindung eine gute Beständigkeit gegen Alkali und organische Lösungsmittel aufweist und daß das Monomere oder Olegomere leicht in feine Poren der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material eindringen kann.

Es ist z. B. bevorzugt, polymerisierbare Verbindungen zu verwenden, welche äthylenische Doppelbindungen aufweisen und welche leicht in Gegenwart eines Katalysators fest werden. Beispiele derartiger Verbindungen sind Monomere vom Vinyl-Typ mit Estergruppen. Wenn eine polymerisierbare Silanverbindungen auf die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material der Zusammensetzung SiO_{1+x} , dessen Oberfläche zur Ausbildung von Gruppen der Zusammensetzung SiOH umgewandelt wurde, aufgebracht wird, so ist es bevorzugt, eine Silanverbindung zu wählen, welche mit den Gruppen SiOH der anorganischen Schicht aus SiO_{1+x} reagieren kann und welche so eine geeignete Oberflächenschicht ausbilden kann.

Es ist bevorzugt, die polymerisierbare Verbindung ohne Verdünnung mit einem Lösungsmittel anzuwenden. Wenn als Ver-

2226655

dünnungsmittel ein organisches Lösungsmittel verwendet wird, so wird das Substrat gewöhnlich unter der Einwirkung des organischen Lösungsmittels korrodiert, bevor die polymerisierbare Verbindung, wie z. B. das Monomere oder Olegomere fest wird und dem Körper eine Alkali-Beständigkeit und eine Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel verleiht. Ferner gelingt es nicht bei Verwendung von verdünnten Lösungen, die Lösung wirksam in feine Hohlräume der dünnen Schicht aus anorganischem Material eindringen zu lassen.

Demgemäß verwendet man vorzugsweise ein flüssiges Monomeres oder Olegomeres ohne Verdünnung. Es ist bevorzugt, das Monomere oder das Olegomere mit einem Katalysator zu versetzen, um die Verfestigung durch Polymerisation auszulösen. Die Auswahl des Katalysators hängt von der Art des Monomeren oder Olegomeren ab. Man kann z. B. als Katalysator ein Peroxid, wie Benzoylperoxid oder ein Amin, wie n-Propylamin verwenden.

Wenn die polymerisierbare Verbindung, wie z. B. das Monomere oder das Olegomere in die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material eindringen, so geht man gewöhnlich derart vor, daß eine geeignete Menge der polymerisierbaren Verbindung, wie z. B. des Monomeren oder Olegomeren auf die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material aufgebracht oder aufgetropft wird und ausgebreitet wird und so während einer geeigneten Zeitdauer belassen wird, damit die polymerisierbare Verbindung in die feinen Poren eindringen kann. Sodann wird die überschüssige Menge an polymerisierbarer Verbindung von der Oberfläche entfernt.

Man kann auch so vorgehen, daß das Substrat mit der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material in die polymerisierbare Verbindung, wie z. B. in das Monomere oder Olegomere eingetaucht wird oder mit dem Dampf der polymerisierbaren Verbindung, welcher durch Erhitzen derselben etwa auf den Siedepunkt bei Normaldruck oder bei vermindertem Druck während einer geeigneten Zeitdauer in Berührung gebracht wird

309850/0685

um die Verbindung in die feinen Hohlräume der Schicht eindringen zu lassen. Die eingedrungene polymerisierbare Verbindung kann zum Verfestigen gebracht werden, indem man sie während einer geeigneten Zeitdauer auf einer geeigneten Temperatur hält.

Wenn die Verfestigung der polymerisierbaren Verbindung durch Hydrolyse und Kondensationspolymerisation der Verbindung durchgeführt wird, so ist eine Vorbehandlung mit einer Alkalilösung oder mit einer Alkalisalzlösung vorteilhaft. Eine geringe Menge des Alkalis verbleibt auf der dünnen Schicht des harten anorganischen Materials, wenn man die Behandlung mit der Alkalilösung durchführt. Das verbleibende Alkali beschleunigt die Hydrolysereaktion der Verbindung auf katalytischem Weg. Bei der Alkalibehandlung wird die Oberfläche der dünnen Schicht aus anorganischem hartem Material geätzt, so daß eine reaktive Oberfläche gebildet wird, wodurch die Härtingsreaktion des Monomeren oder Olegomeren beschleunigt wird. Die Hydrolysereaktion wird ferner beschleunigt, wenn man die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material mit Wasser oder mit Dampf behandelt, so daß auf der dünnen Schicht von hartem anorganischem Material Wasser verbleibt.

Die Härtingsbehandlung wird durchgeführt, indem man die mit dem Monomeren oder Olegomeren imprägnierte dünne Schicht aus hartem anorganischem Material erhitzt. Vorzugsweise wird die in die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material eingedrungene polymerisierbare Verbindung im mit Dampf gesättigten Luftbad bei 10 - 90 °C gehalten, um die Verfestigung durch Alterung herbeizuführen. Unter diesen Bedingungen wird die Härtingsreaktion beschleunigt, so daß sich ein stabiler Film bildet, welcher fest mit der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material verbunden ist.

2226655

Die Tatsache, daß das Polymere oder das erhärtete Material mit Alkalibeständigkeit und mit Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel in die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material eingedrungen ist, kann anhand des gedämpften Totalreflexionsspektrums (ATR-Spektrum; Attenuated Total Reflection) gezeigt werden. Wenn man die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material auf dem Substrat mit der polymerisierbaren Verbindung imprägniert und sodann die polymerisierbare Verbindung nach vollständiger Entfernung eines Überschusses dieser polymerisierbaren Verbindung härtet und anschließend an der so hergestellten Probe das ATR-Spektrum mißt, so zeigt sich das Spektrum des Polymeren oder des festen Materials aus der polymerisierbaren Verbindung.

Die vorliegende Erfindung unterliegt hinsichtlich der Dicke der dünnen Schicht des harten anorganischen Materials keinen Beschränkungen. Die Schichtdicke kann je nach dem herkömmlichen Verfahren zur Aufbringung der Schicht variieren. Die Beschichtung mit der dünnen Schicht des harten anorganischen Materials kann nach verschiedensten herkömmlichen Verfahren durchgeführt werden. Die Dicke der harten anorganischen Schicht liegt vorzugsweise im Bereich von 1 bis 5 μ . Bei einer Dicke von weniger als 1 μ ist es oft schwierig, eine genügende Kratz- und Ritzfestigkeit zu erzielen. Andererseits neigt eine Schicht mit einer Dicke von mehr als 5 μ oft zur Ablösung. Es ist insbesondere bevorzugt, die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material durch Vakuumaufdampfbeschichtung aufzubringen, da in diesem Fall die Oberfläche der Schicht feine Mikroporen aufweist.

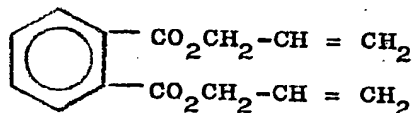
Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

309850/0685

Beispiel 1

Eine Kunststoffplatte aus Methylmethacrylat mit den Abmessungen 9 cm x 9 cm x 3 cm wird in ein Gerät zur Vakuum-aufdampfbeschichtung gegeben. 2 Reihen von Molybdän-schiffchen werden parallel zueinander und 17 cm unterhalb der Methylmethacrylatplatte angeordnet. Die Schiffchen haben am Boden eine Tantalschicht und sind mit SiO gefüllt. Das Gerät zur Vakuum-aufdampfbeschichtung wird auf einen Druck von 5×10^{-4} mmHg gehalten und unter einen elektrischen Strom von 150 - 145 A gesetzt, um das SiO bei etwa 1300 °C zu verdampfen. Dabei wird eine SiO_{1+x}-Schicht mit einer Schichtdicke von 2 µ auf der Methylmethacrylatplatte, welche auf 75 °C aufgeheizt wird, abgeschieden.

2 g einer Lösung von Diallylphthalat der Formel



und 1 % Benzoylperoxid wird aufgetropft und auf der, auf die Methylmethacrylatplatte aufgebrachten SiO_{1+x}-Schicht ausgebreitet und 6 h so belassen. Danach wird die überschüssige Diallylphthalatlösung entfernt und die Platte wird während 24 h bei 80 °C im Luftbad gehalten um die Polymerisationsverbindung des Methylmethacrylats mit der Schicht zu bewirken. Auf diese Weise wird eine Probe 1 erhalten.

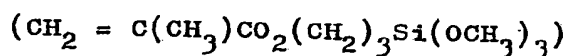
Beispiel 2

2 g einer Lösung von Diallylglycolcarbonat
 $(\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{OCO}_2(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_2=\text{CH}_2)$

2226655

Beispiel 5

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte Methylmethacrylat-Platte mit einer SiO_{1+x} -Schicht wird während 4 h bei 60°C in einem mit Dampf gesättigten Raum gehalten und sodann in eine 10%ige wässrige KOH-Lösung während 60 sec bei Zimmertemperatur eingetaucht und danach mit Wasser und danach mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Die Platte mit der SiO_{1+x} -Schicht wird sodann in eine Lösung von γ -Methacryloxypropyltrimethoxysilan



und 0,5 % Benzoylperoxid bei 40°C getaucht. Nach 30 min wird die Platte entnommen und mit Äthanol abgewaschen und getrocknet. Sodann wird die Platte zur Alterung während 10 h in einem mit Dampf von 60°C gesättigten Raum gehalten. Dabei wird eine Probe Nr. 5 erhalten.

Beispiel 6

Die gemäß Beispiel 1 mit einer SiO_{1+x} -Schicht beschichtete Methylmethacrylatplatte wird 4 h in einem mit gesättigtem Dampf von 60°C gefüllten Raum gehalten und sodann in eine wässrige 10%ige KOH-Lösung während 60 sec bei Zimmertemperatur eingetaucht und danach mit Wasser und sodann mit Äthanol gewaschen und getrocknet. Die Platte mit der SiO_{1+x} -Schicht wird danach in eine Lösung von γ -Methacryloxysilan und Äthylenglycoldimethacrylat im Mischungsverhältnis 1:1 und mit 0,5 % Benzoylperoxid von 40°C eingetaucht. Nach 30 min wird die Platte entnommen und mit Äthanol gewaschen und getrocknet und sodann während 10 h in einem mit Dampf von 60°C gesättigten Raum gealtert. Dabei wird eine Probe Nr. 6 erhalten.

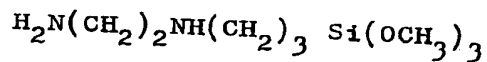
309850/0685

2226655

Beispiel 7

Die gemäß Beispiel 1 mit einer SiO_{1+x} -Schicht versehene Methylmethacrylatplatte wird während 4 h in einem mit gesättigtem Dampf von 60°C gefüllten Raum gehalten und sodann in eine wässrige 10%ige KOH-Lösung bei Zimmertemperatur während 60 sec eingetaucht, mit Wasser und danach mit Äthanol gewaschen und getrocknet.

Sodann wird auf dieser Platte mit der SiO_{1+x} -Schicht n-Triäthoxy-silylpropyl-äthylendiamin



bei Zimmertemperatur unter trockenem N_2 ausgebreitet. Nach 30 min wird die Platte mit Äthanol gewaschen und getrocknet und sodann 10 h in einem mit Dampf von 60°C gesättigten Raum gealtert. Dabei wird eine Probe Nr. 7 erhalten.

Beispiel 8

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte mit SiO_{1+x} beschichtete Polymethylmethacrylatplatte wird in eine Lösung von γ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan, welche 10 Volumenprozent n-Propylamin enthält, 30 min lang bei 40°C eingetaucht. Sodann wird die Platte entnommen und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die beschichtete Platte wird während 10 h bei 60°C in einem mit Dampf gesättigten Raum gealtert. Dabei wird eine Probe Nr. 8 erhalten.

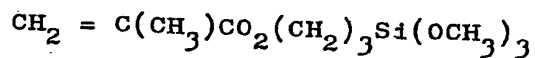
Beispiel 9

Die gemäß Beispiel 1 hergestellte, mit SiO_{1+x} beschichtete Polymethylmethacrylatplatte wird in eine wässrige 1M- NaClO_4 -Lösung während 5 h eingetaucht und sodann entnommen und mit Wasser gewaschen und danach mit Äthanol gewaschen und ge-

309850/0685

2226655

trocknet. Die Platte wird sodann in eine Lösung von γ -Methacryloxypropyl-trimethoxysilan der Formel



mit 0,5 % Benzoylperoxid bei 40 °C eingetaucht. Nach 30 min wird die Platte entnommen und mit Äthanol gewaschen und getrocknet und 10 h lang bei 60 °C in einem mit Dampf gesättigten Raum gealtert. Dabei wird eine Probe Nr. 9 erhalten.

Beispiel 10

Die Polymethylmethacrylatplatte mit einer SiO_{1+x} -Beschichtung gemäß Beispiel 1 wird unter einer Wasserstoffatmosphäre bei 60 °C gealtert und die SiO_{1+x} -Schicht wird während 20 sec bei Zimmertemperatur mit einer 10%igen KOH-Lösung behandelt. Die Verbindung $\text{CF}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ wird tropfenweise auf die SiO_{1+x} -Schicht gebreitet und 30 min dort belassen. Danach wird der Überschuß der Verbindung entfernt. Die beschichtete Platte wird während 10 h bei 60 °C in einem mit Dampf gesättigten Raum gealtert. Dabei wird eine Probe Nr. 10 erhalten.

Beispiel 11

Die Proben Nr. 1 bis 10, welche gemäß Beispielen 1 bis 10 hergestellt wurden, werden hinsichtlich Alkalibeständigkeit, Kratz- und Ritzfestigkeit und hinsichtlich Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle I zusammengestellt. Der Alkali-Beständigkeitstest wurde durchgeführt, indem die Probe und eine nicht mit dem Monomeren oder Olegomeren behandelte Blindprobe in eine 2%ige wässrige Na_2CO_3 -Lösung eingetaucht wurde. Nach 2-stündigem Eintauchen und nach 4-stündigem Eintauchen wurde die Verringerung der Si-Zahl bei der Röntgenfluoreszenz-Messung festgestellt. Eine größere

309850/0685

2226655

Abnahme der Si-Zahl bedeutet eine geringere Alkali-Beständigkeit.

Die Kratz- und Ritzfestigkeit wurde geprüft, indem 250 g Karborund-Partikel mit 46 Maschen/2,54 cm aus 70 cm Höhe auf die Oberfläche der Probe oder der Blindprobe, welche nicht/dem Monomeren oder Olegomeren behandelt wurde, fallengelassen wurden. Die Trübung der Probe und der Blindprobe vor und nach dem Aufprall der Karborund-Partikel wurde nach ASTM D-673-44 gemessen. Die Differenz der Trübung (Heize %) ist in Tabelle I angegeben.

Die Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel wurde geprüft, indem nur die Oberfläche von SiO_{1+x} der Probe oder einer Blindprobe ohne Behandlung mit dem Monomeren oder Olegomeren während 1 h bei 25 °C in Aceton getaucht wurde, worauf die Veränderung des Aussehens festgestellt wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengestellt. Die Ergebnisse wurden anhand einer 10-stufigen Bewertungsskala angegeben, wobei die Zahl 10 anzeigt, daß die Schicht keine Veränderung erfahren hat und wobei die Zahl 0 anzeigt, daß durch Ablösung der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material eine vollständige Zerstörung der Schicht eintritt.

309850/0685

Tabelle I

Testergebnisse				
Bsp. Pro- be	Alkalibeständigkeit		Kratzfestig- keit	Beständigkeit ge- gen organische Lösungsmittel
	nach 2 h (%)	nach 4 h	(%)	
1	8,2	10,9	8,3	4,0
2	10,7	13,5	8,2	5,0
3	5,3	5,8	5,4	7,0
4	1,7	2,0	8,4	4,0
5	0,0	1,0	5,0	9,0
6	0,0	1,0	4,5	8,5
7	0,5	1,5	5,0	9,5
8	1,0	2,0	5,0	9,0
9	0,0	1,0	4,6	9,0
10	0,0	0,5	45,0	9,6
Kontrolle				
8	57,8	73,0	8,0	0 (Quellung)
völlig unbehan- deltes				
Acryl -	-	-	46,0	0 (Quellung)

Die Vergleichsprobe 8 ist eine Methylmethacrylatplatte mit einer SiO_2 -Schicht gemäß Beispiel 1, welche nicht mit dem Monomeren oder Olegomeren behandelt wurde.

Erfindungsgemäß werden die feinen Löcher und Hohlräume in der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material mit dem Polymeren, welches eine große Alkalifestigkeit und eine große Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel aufweist, gefüllt oder abgebunden. Hierdurch wird die harte Schicht hinsichtlich der Alkalibeständigkeit und hinsichtlich der Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel erheblich verbessert. Ferner macht das in die Dünnschicht aus hartem anorganischem Material eingedrungene

Polymere diese Schicht weich. Hierdurch wird die Härte der Schicht verbessert und die Elastizität der Schicht wird erhöht. Demgemäß wird die Kratzfestigkeit und die mechanische Festigkeit dieser Schicht verbessert und ein Zerkratzen und Ablösen der Schicht wird verhindert.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

1. Verfahren zur Herstellung eines harten Beschichtungsfilms durch Beschichten eines Substrats mit einer dünnen Schicht eines harten anorganischen Materials, dadurch gekennzeichnet, daß man nach der Beschichtung eine polymerisierbare Verbindung auf die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material aufbringt und sodann zum Abbinden und Verfestigen mit der dünnen Schicht des harten anorganischen Materials bringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als polymerisierbare Verbindung ein Monomeres oder ein Olegomeres mit einer äthylenischen Doppelbindung wählt und daß man einen Teil des Monomeren oder Olegomeren vor dem Hartwerden in die feinen Löcher und Hohlräume der dünnen Schicht aus hartem anorganischem Material eindringen läßt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die dünne Schicht aus hartem anorganischem Material vor dem Aufbringen der polymerisierbaren Verbindung mit einer Alkalilösung oder einer Alkalisalzlösung behandelt wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der dünne Film aus hartem anorganischem Material der Zusammensetzung SiO_{1+x} ($0 \leq x \leq 1$) durch Vakuumaufdampfbeschichtung oder durch Vakuumaufsprühbeschichtung aufgebracht wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisierbare Verbindung eine Silanverbindung gewählt wird.